

GLASS COMPOSITION FOR IMPARTING ANTIMICROBIAL PROPERTIES AND ANTIMICROBIAL FIBER

Publication number: JP2001247334

Publication date: 2001-09-11

Inventor: NOMURA MAKIO

Applicant: ISHIZUKA GLASS

Classification:

- international: A61L2/16; A01N59/16; C03C3/19; C03C8/08;
C08K3/08; C08K3/22; C08K3/32; C08K3/40;
C08L101/00; D01F1/10; D03D15/00; D04H1/42;
D06M11/00; D06M11/42; D06M11/79; A61L2/16;
A01N59/16; C03C3/12; C03C8/00; C08K3/00;
C08L101/00; D01F1/10; D03D15/00; D04H1/42;
D06M11/00; (IPC1-7): D04H1/42; C03C8/08;
A01N59/16; A61L2/16; C08K3/08; C08K3/22; C08K3/32;
C08K3/40; C08L101/00; D01F1/10; D03D15/00;
D06M11/42; D06M11/79

- European: C03C3/19; C03C8/08

Application number: JP20000292963 20000926

Priority number(s): JP20000292963 20000926; JP19990375578 19991228

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001247334

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass composition that imparts antimicrobial properties having high durability to the post treatments, for example, with water, detergent, acid, alkali and the like by addition of a reduced amount, an antimicrobial polymer composite material and antimicrobial fiber.

SOLUTION: The glass composition for imparting antimicrobial properties contains at least Ag. A polymer substrate is composited with the glass composition for imparting antimicrobial properties and the resultant composite material elutes Ag in an amount of 300 ng/g/day, when it is soaked in an acidic solution with a pH of 1-4 at 130 deg.C for 90 minutes. The antimicrobial fiber that is obtained by compositing the fiber with the glass composition for imparting the antimicrobial properties by dispersing the glass composition in the fiber and/or fixed on the surface of the fiber is imparted acid resistance, alkali resistance and water resistance and manifests high durability of antimicrobial properties, enduring even after the post treatment, for example, in dyeing fiber and alkali denier reduction treatment.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願番号

特開2001-247334

(P2001-247334A)

(43)公開日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-1 ⁷ (参考)
C 0 3 C 8/08		C 0 3 C 8/08	4 C 0 5 8
A 0 1 N 59/16		A 0 1 N 59/16	A 4 G 0 6 2
A 6 1 L 2/16		A 6 1 L 2/16	Z 4 H 0 1 1
C 0 8 K 3/08		C 0 8 K 3/08	A 4 J 0 0 2
	審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁) 最終頁に統く		4 L 0 3 1
(21)出願番号	特願2000-292963(P2000-292963)	(71)出願人	000198477 石塚硝子株式会社 愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号
(22)出願日	平成12年9月26日(2000.9.26)	(72)発明者	野村 牧夫 愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号 石塚硝子株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平11-375578	(74)代理人	100095751 弁理士 菅原 正倫
(32)優先日	平成11年12月28日(1999.12.28)		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		
			最終頁に統く

(54)【発明の名称】 抗菌性付与用ガラス組成物及び抗菌性繊維

(57)【要約】

【課題】 少量の添加量で、水や洗剤、酸又はアルカリ処理等の後加工に対して高い耐久性を備える抗菌性付与用ガラス組成物、抗菌性高分子複合材料及び抗菌性繊維を提供する。

【解決手段】 本発明の抗菌性付与用ガラス組成物は少なくともAgを含有し、高分子基質に該抗菌性付与用ガラス組成物を複合化した複合材料を、水素イオン濃度1~4の酸性液に130°Cで90分浸漬処理した後で、25°Cの蒸留水に24時間浸漬させたときの、該複合材料からのAgの溶出量が、300ng/g/day以上を満たす。また、このような抗菌性付与用ガラス組成物を、繊維中に分散及び/又は該繊維表面に定着することにより複合化させた抗菌性繊維は、耐酸性、耐アルカリ性及び耐水性を備えるものとなり、繊維に対する染色、減量加工等の後加工に対しても高い抗菌耐久性を發揮する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともA gを含有する抗菌性付与用ガラス組成物であって、高分子基質に該抗菌性付与用ガラス組成物を複合化した複合材料を、水素イオン濃度1~4の酸性液に130°Cで90分浸漬処理した後で、25°Cの蒸留水に24時間浸漬させたときの、該複合材料からのA gの溶出量が、300ng/g/day以上であることを特徴とする抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項2】少なくともA gを含有する抗菌性付与用ガラス組成物であって、

高分子基質に該抗菌性付与用ガラス組成物を複合化した複合材料を、水素イオン濃度1.0~1.4のアルカリ性液に100°Cで50分浸漬処理した後で、25°Cの蒸留水に24時間浸漬させたときの、該複合材料からのA gの溶出量が、300ng/g/day以上であることを特徴とする抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項3】P₂O₅が4.5~6.7mol%、Al₂O₃が5~20mol%、MgO、CaO、ZnOから選択される1種又は2種以上のものが1~4mol%含有されたガラス組成物に、A g₂Oを0.1~5.0重量%含有させた請求項1又は2に記載の抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項4】前記ガラス組成物には、B₂O₃が20mol%以下以下の範囲で含有される請求項3記載の抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項5】前記ガラス組成物には、Li₂O、Na₂O、K₂Oから選択される1種又は2種以上のものが1.5mol%以下以下の範囲で含有される請求項3又は4に記載の抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項6】平均粒径が0.05~55μmの粒子形態にて前記高分子基質に含有される請求項1ないし5のいずれかに記載の抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項7】前記高分子基質に対して0.1~5.0重量%の割合で複合化される請求項1ないし6のいずれかに記載の抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項8】請求項1ないし7のいずれかに記載の抗菌性付与用ガラス組成物を、前記高分子基質としての合成繊維又は天然繊維に複合化させたことを特徴とする抗菌性繊維。

【請求項9】前記抗菌性付与用ガラス組成物は、前記合成繊維の基質中に分散配合されている請求項8記載の抗菌性繊維。

【請求項10】前記抗菌性付与用ガラス組成物は、前記合成繊維又は天然繊維の表面に定着した請求項9記載の抗菌性繊維。

【請求項11】前記合成繊維は、ポリエチル、ポリアミド、ポリプロピレン、アクリルのいずれかである請求項8ないし10のいずれかに記載の抗菌性繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、抗菌性付与用ガラス組成物、及び抗菌性繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、無機系抗菌剤、例えば銀を担持したアリジン酸ジカルボニウム、銀ゼオライト、溶解性ガラス等を使用した抗菌樹脂製品が多く普及されている。

【0003】特に、溶解性ガラスは、制御された溶解速度を持つように、ガラスの物理的、化学的特性を考慮して組成を調整したガラスの総称であり、抗菌性を有する銀、銅、亜鉛化合物等を含有させたものは、数時間から数年の任意の期間にわたって定められた一定速度で、前記銀、銅、亜鉛イオンを溶出させができるものとして知られている。そして、溶出した銀、銅、亜鉛イオンは、細菌や微生物の細胞壁へ吸着したり、細胞内に濃縮したりして、いわゆるオリゴジナミー作用によって細菌や微生物の成長を阻害し、抗菌作用を発揮するものである。この溶解性ガラスは、抗菌剤を使用するあらゆる分野で利用されており、合成樹脂製品や繊維製品等に複合化されることも行われている。複合方法は、さまざまに開発されており、成形前の材料から練り込んで製品化したり、製品に後加工で抗菌性の溶解性ガラスを付着させたりすることも行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような溶解性ガラス等の上記無機系抗菌剤を含む水周り製品（例えば抗菌樹脂製品）は、いずれも水や洗剤と接する機会の多いことから抗菌効果の持続性が保ちにくい。特に溶解性ガラスは、水温が高くなるとガラスの溶解量が多くなり、また、洗剤に曝晒すると、界面活性剤によりガラス中の特定成分が選択的に溶解され、抗菌持続性が劣るものとなる。また、特に抗菌性繊維製品は、洗濯等により水や洗剤と接する機会の多いことから抗菌効果の持続性が保ちにくく、また、繊維染色等の後加工（抗菌剤を複合化した後の加工、例えば酸処理、アルカリ処理等）によりその抗菌効果が低下する等の問題がある。そのため、抗菌剤は高い添加量が必要とされるが、該添加量を多くすると経済的にコスト高になるだけでなく、無機系抗菌剤に含有される銀等による変色の問題も生じやすくなり、製品の外観上好ましくない。

【0005】本発明の課題は、少量の添加量で、水や洗剤、酸又はアルカリ処理等の後加工に対して高い抗菌耐久性を備える抗菌性付与用ガラス組成物及び抗菌性繊維を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記課題を解決するために、本発明の抗菌性付与用ガラス組成物の第1の構成は、少なくともA gを含有し、高分子基質に該抗菌性付与用ガラス組成物を複合化した複合材料を、水素イオン濃度1~4の酸性液に130°Cで90分

浸漬処理した後で、25°Cの蒸留水に24時間浸漬させたときの、該複合材料からのAgの溶出量が、300ng/g/day以上であることを特徴とする。なお、単位(ng/g/day)は、1日当たりに高分子基質1gから溶出するAgの量をナノグラムで示したものである(以下、同様)。

【0007】このように本発明の上記抗菌性付与用ガラス組成物は、Agが抗菌性を示すための主たる成分であって、水素イオン濃度1~4の酸性液に130°Cで90分浸漬されてもAgの溶出量が低いものである。したがって、当該抗菌性付与用ガラス組成物を複合化して、台所、浴室、トイレ等の水周り製品として用いたり、当該抗菌性付与用ガラス組成物を複合化した繊維製品に対して、染色処理(例えば、水素イオン濃度4以下の酸による)等の後加工を行った場合においても、その抗菌性は長い期間持続される。

【0008】なお、上記複合材料からのAgの溶出量は、好ましくは300~30000ng/g/day、さらに好ましくは300~9000ng/g/dayであるのがよく、このような抗菌性付与用ガラス組成物はより一層、抗菌性持続効果が発揮される。

【0009】次に、本発明の抗菌性付与用ガラス組成物の第2の構成は、少なくともAgを含有し、高分子基質に該抗菌性付与用ガラス組成物を複合化した複合材料を、水素イオン濃度10~14のアルカリ性液に100°Cで50分浸漬処理した後で、25°Cの蒸留水に24時間浸漬させたときの、該複合材料からのAgの溶出量が、300ng/g/day以上であることを特徴とする。

【0010】第2の構成の抗菌性付与用ガラス組成物においても、Agが抗菌性を示すための主たる成分であって、水素イオン濃度10~14のアルカリ性液に100°Cで50分浸漬されてもAgの溶出量が低いものである。したがって、当該抗菌性付与用ガラス組成物を樹脂に複合化して、特に台所、浴室、トイレ等の水周り製品に用いたり、あるいは減量加工(例えば、アルカリ減量としては、4%苛性ソーダ水溶液を98°Cで40分間浸漬処理する等)が行われる繊維製品に対して複合化して用いても、その抗菌性は長い期間持続される。

【0011】なお、第2の構成における上記複合材料からのAgの溶出量は、好ましくは300~30000ng/g/day、さらに好ましくは300~9000ng/g/dayであるのがよく、このような抗菌性付与用ガラス組成物はより一層、抗菌性持続効果が発揮される。

【0012】また、上記高分子基質としてはポリエチル系を用いるのがよく、なかでも繊維質ポリエチル等を用いるのがよい。また、該高分子基質に対する抗菌性付与用ガラス組成物の含有量は0.1~5.0重量%とすることができる。

【0013】本発明の抗菌性付与用ガラス組成物は、P₂O₅が4.5~6.7mol%、Al₂O₃が5~20mol%、MgO、CaO、ZnOから選択される1種又は2種以上のものが1~40mol%含有されたガラス組成物に、Ag₂Oを0.1~5.0重量%含有させたものとすることができる。

【0014】上記ガラス組成物は、一般的に溶解性ガラスであって、このような溶解性ガラスを抗菌性付与用ガラス組成物に含有させると、Agが任意の期間にわたって定められた一定速度で溶出され、該Agにより例えば樹脂、繊維製品等の抗菌性付与対象材料に対して高い抗菌性を付与することが可能となる。そして、上記構成においては、耐酸性、耐アルカリ性及び耐水性を向上させるための成分として、Al₂O₃を5~20mol%、及びMgO、CaO、ZnOから選択される1種又は2種以上のもの(以下、これを耐水性付与用成分といいう)を1~40mol%含有させたため、抗菌性付与対象材料に対して少量の添加量で抗菌効果を発揮しつつ、耐酸性、耐アルカリ性及び耐水性を備えるものとなり、染色、液波加工等の後加工(抗菌剤を複合した後に、例えば酸又はアルカリ成分にて行われる加工)に対しても高い抗菌耐久性を発揮する材料となる。

【0015】さらに、Al₂O₃の含有量を5~20mol%、耐水性付与用成分の含有量を1~40mol%としたため、耐洗浄性も十分に保持しており、特に洗濯等に対して抗菌性持続効果が発揮される。

【0016】なお、Al₂O₃は耐水性、耐洗浄性、特に耐酸性、耐アルカリ性を上げるための成分となる。Al₂O₃の含有量が5mol%未満の場合、耐水性、耐洗浄性、及び耐酸性、耐アルカリ性の向上効果が十分でなくなる場合がある。また、Al₂O₃の含有量が20mol%を超えると、溶解性ガラスのガラス化が困難になる場合がある。なお、Al₂O₃の含有量は好ましくは7~18mol%、さらに好ましくは10~15mol%とするのがよい。

【0017】また、ガラス組成物中の上記耐水性付与用成分の含有量が1mol%未満の場合、溶解性ガラスの耐水性が十分に得られなくなり、該溶解性ガラスの溶解速度が速過ぎて、抗菌性付与対象材料の水に対する抗菌性持続効果が低下する場合がある。耐水性付与用成分の含有量が40mol%を超えると、溶解性ガラスの水に対する溶解速度が遅くなり、抗菌性付与用ガラス組成物の少量添加による抗菌性付与対象材料への抗菌効果が見込めなくなる場合がある一方、逆に、洗剤に対しては溶解速度が速くなり、洗剤に対する抗菌耐久性が見込めなくなる場合があり、抗菌性持続効果が低下する場合がある。なお、耐水性付与用成分の含有量は好ましくは4~35mol%、さらに好ましくは7~22mol%とするのがよい。

【0018】次に、上記抗菌性付与用ガラス組成物に含

有される各成分の臨界的意味（限定効果）を以下に説明する。

【0019】 P_2O_5 は溶解性ガラスにおいてガラス形成の主成分となる。 P_2O_5 の含有量が4.5mol%未満の場合、溶解性ガラスのガラス化が困難になる場合がある。また、 P_2O_5 の含有量が6.7mol%を超えると、溶解性ガラスの耐水性が低下する場合がある。なお、 P_2O_5 の含有量は好ましくは4.5~6.5mol%、さらに好ましくは5.0~6.0mol%とするのがよい。

【0020】上記ガラス組成物には B_2O_3 を2.0mol~1%以下の範囲（下限値としては0.1mol%）で含有させることができる。 B_2O_3 は溶解性ガラスにおいて上記 P_2O_5 に次ぐガラス形成の成分となる。 B_2O_3 の含有量が2.0mol%を超えると、溶解性ガラスのガラス化が困難になる場合がある。なお、 B_2O_3 の含有量は好ましくは0.1~1.8mol%とするのがよい。

【0021】一方、抗菌性付与用ガラス組成物のA.g成分はA.g₂O換算で0.1~5.0重量%含有させることができる。A.g成分は、CuやZn成分の抗菌剤に比べて少量添加で高い抗菌性を示す。A.g₂Oの含有量が、0.1重量%未満の場合、当該抗菌性付与用ガラス組成物の抗菌性付与対象材料への少量添加での抗菌効果が得られなくなる場合がある。また、A.g₂Oの含有量が5.0重量%を超えると、抗菌性付与対象材料（複合化された結果としての抗菌性製品）に変色が生じる場合がある。なお、A.g₂Oの含有量は好ましくは0.1~3.5重量%、さらに好ましくは0.5~3.5重量%とするのがよい。

【0022】次に、本発明の抗菌性付与用ガラス組成物には、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される1種又は2種以上のもの（以下、これをガラス化促進成分ともいいう）を1.5mol%以下（下限値としては0.1mol%）で含有させることができる。上記ガラス化促進成分は、ガラス組成物（溶解性ガラス）のガラス化を容易化するものではあるが、1.5mol%を超えると、溶解性ガラスの水に対する溶解速度が速くなり、水、洗剤、酸、アルカリに対する抗菌性持続効果が低下する場合がある。なお、該ガラス化促進成分の含有量は好ましくは0.1~1.3mol%とするのがよい。

【0023】なお、本発明の抗菌性付与用ガラス組成物には、 SiO_2 をガラス形成のための副成分として、例えば1~5mol%程度含有させることができる。 SiO_2 を含有させると溶解性ガラスが安定化し、適度な溶解性を持たせることができる。 SiO_2 の含有量が1mol%未満の場合、溶解性ガラスを安定化させる効果が低減する場合があり、また、 SiO_2 の含有量が5mol%を超えると、溶解性ガラスの溶解速度が速く、抗菌性付与用ガラス組成物の少量添加での抗菌効果が見

込めなくなる場合がある。

【0024】以上のような構成の抗菌性付与用ガラス組成物は、微粉碎化して粒子形態とし樹脂、纖維等の抗菌性付与対象材料（高分子基質）に複合化するのがよく、その場合、平均粒径を0.05~5.5μmとすることがができる。平均粒径が0.05μm未満の場合、粒子の製造が困難になる場合がある他、抗菌性付与対象材料へ複合化した場合に偏在が生じ、複合を均一にできない場合があるため、抗菌性付与効果が低下したり、抗菌性付与対象材料（複合化された結果としての抗菌性製品）の性能が特にその偏在領域において低下したりする場合がある。また、平均粒径が5.5μmを超える場合、抗菌性付与対象材料の特性が低下したり、抗菌性付与対象材料（抗菌性製品）が外観不良を起こしたりする場合がある。なお、平均粒径は好ましくは0.1~5.5μm、さらに好ましくは0.5~5.5μmとするのがよい。

【0025】なお、平均粒径の測定は、例えばレーザー回折式粒度計を用いることができる。この場合、レーザー回折式粒度計による測定では、入射レーザー光の凝集粒子による回折挙動と、孤立した一次粒子による回折挙動とで大きな差異を生じないため、測定された粒径が、一次粒子単体で存在するものの粒径なのか、あるいはこれが凝集した二次粒子の粒径なのかを互いに区別されない。したがって、該方法で測定した平均粒径は、凝集を起こしていない孤立した一次粒子も広義に含めた二次粒子の平均粒径を反映した値となる。

【0026】次に、上記のような抗菌性付与用ガラス組成物は、高分子基質中に分散、及び/又は該基質表面に定着することにより複合化させることができる。高分子基質に対する抗菌性付与用ガラス組成物の複合量は、0.1~5.0重量%とするのがよい。該複合量が、0.1重量%未満の場合、抗菌効果の持続性が得られなくなる場合があり、また、5.0重量%を超えると、複合した高分子材料の高分子特有の性質が低下したり、複合した材料が外観不良を起こしたりする場合があるほか、コスト高となる問題が生じる場合がある。なお、複合量は好ましくは0.1~2.5重量%程度とするのがよい。

【0027】複合化した高分子材料を所定の形状に成形し、抗菌性高分子複合材料成形体を得ることもできる。この場合、当該成形体を上記高分子基質の軟化を伴う再成形を前提としない、最終成形体として構成したり、あるいは該高分子基質を軟化させて所期の二次形状に再成形するための仮成形体（いわゆるマスター・パッチ）等として構成したりすることができる。

【0028】一方、本発明の抗菌性纖維は、上記記載の抗菌性付与用ガラス組成物を、合成纖維又は天然纖維に複合化させたことを特徴とする。上記抗菌性付与用ガラス組成物は、合成纖維又は天然纖維に対して0.1~5.0重量%の割合で複合化するのがよい。このような

範囲の含有量の場合、当該抗菌性繊維は、十分な耐水性、耐酸性、及び耐アルカリ性を発揮することが可能となる。なお、該複合量が、0.1重量%未満の場合、当該抗菌性繊維が水、酸、アルカリに晒された場合の抗菌効果の持続性が得られなくなる場合があり、また、5.0重量%を超えると、繊維質高分子が元來有する性質が低下したり、抗菌性繊維が外観不良を起こしたりする場合があるほか、コスト高となる問題が生じる場合がある。なお、この場合も複合量は好ましくは0.1~2.5重量%程度とするのがよい。

【0029】なお、繊維に抗菌性付与用ガラス組成物を複合化する場合、天然繊維については、以下の態様の1又は2以上の組み合わせによる複合化が可能である。

- (1) 繊維段階にて、表面に粒子を定着。
- (2) 繊維を撚糸あるいは繊維完成品とした段階で、粒子を表面に定着。

【0030】他方、合成繊維の場合は、上記態様に加えさらに次の態様も可能となる（もちろん、(1)あるいは(2)との組み合わせが可能）。

(3) 繊維基質中に練込み等により分散。

【0031】さらに、本発明が適用可能な繊維の材質については特に限定はされないが、例えば以下のようなものを示すことができる（合成繊維については、繊維基質の材質特定のために、対応する繊維素材の市販品を示した）。従って、抗菌性付与用ガラス組成物を複合化させた本発明の繊維が、これら商品名にて市販されていることを意味しないことは当然である。

①天然繊維

- ・植物系繊維：麻、パイナップル繊維など。
- ・動物系繊維：羊毛、駄毛（モヘア、アルパカ、カシミアなど）、絹など。

②合成繊維

- ・再生繊維：レーヨン、テンセル、キチン、コラーゲン繊維など。
- ・半再生繊維：アセテート、トリアセテートなど。

・合成繊維：

ポリアミド系繊維（商品名：ナイロン、アミラン、グリロン等）

ポリエスチル系繊維（商品名：テリレン、デクロン、テトロン、エスチル、シリック等）

ポリアクリル系繊維（商品名：オーロン、クレスラン、エクスラン、ポンネル、アクリラン、カネカロン、カシミロン、トレロン、シルバロン、ファイセル等）

ポリビニルアルコール系繊維（商品名：ビニロン等）

ポリオレフィン系繊維（商品名：バイレン、メラクロン（以上、ポリプロピレン系）、バイレンE（ポリエチレン系等）

ポリウレタン（スパンデックス）系繊維（商品名：ライクラ、バイレン、スパンデル、エスパ、オペロン、ネオロン等）

また、繊維基質 자체をメタ系アラミド（商品名：コーンックス、ノーメックス等）、パラ系アラミド（商品名：ケブラー29、テクノーラ等）、ポリベンズイミダゾール（商品名：PB1等）、ポリアミドイミド（商品名：KERMEL等）、カーボナイズド（商品名：バイロメックス等）あるいはノボロイド（商品名：カイノール等）等の耐熱性繊維素材で構成することも、抗菌性向上の上で有効である。なかでも、ポリエスチル、ポリアミド（例えばナイロン系）、ポリプロピレン、アクリル系の合成繊維に対しては、特に高い抗菌性能、高い耐久抗菌性能を発揮する。

【0032】なお、上記抗菌性繊維は、線状に燃り合わせて抗菌性燃糸とすることができる。さらに、上記抗菌性繊維を織布又は不織布として構成し、抗菌性布状物（繊維完成品）とすることもできる。このような抗菌性繊維、抗菌性燃糸あるいは抗菌性布状物は、一般衣料品をはじめ、各種防水衣料など、特殊用途の衣料品に適用できる。衣料品としては、被服、寝具類、帽子類などがある。さらには、衣料品以外にも、タオル、毛布、布団、ベッドリネンなどの寝具類、ローブ、アント、日除け、帆、袋等の梱包材料、マット、建築用内装部材（幕、帳幕、テーブルクロス、カーテン、壁クロス、カーベット、フローリング、じゅうたん、リノリウムなど）、あるいは自動車、鉄道車両、船舶、航空機などの乗り物用内装部材（例えば、壁用クロス、フローリング、カーベット、じゅうたん、リノリウム等）など、抗菌性が要求される分野であれば限定なく使用することができる。

【0033】なお、繊維質高分子（例えば、繊維用ポリエスチル樹脂）に抗菌性付与用ガラス組成物を含有したマスクパッチを作製し、該抗菌性付与用ガラス組成物の含有量を0.1~5.0重量%になるように該マスクパッチと繊維質高分子とを配合し、紡糸・延伸して抗菌性繊維（抗菌性高分子複合材料）を得ることも可能である。

【0034】

【実施例】 P_2O_5 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 SiO_2 を表1に示す各組成比（m o 1%）となるようにそれぞれ混合し、さらに、これに Ag_2O を表1に示す各重量比（重量%）にて混合し、これを電気炉にて1300~1400°Cで1時間溶融した。その後、電気炉から溶融ガラスを取り出し、カーボン板上に流し出して自然放冷させた。放冷後、ロールクラッシャー、ボールミルを用いて平均粒径が約2μmとなるように微粉砕化し、本発明に属する抗菌性付与用ガラス組成物（サンプルA~H）、及び比較例としてのサンプルI~Kを得た。

【0035】

【表1】

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
P ₂ O ₅ (mo 1%)	55	55	48	62	58	52	56	55	70	55	45
B ₂ O ₃ (mo 1%)	15	15	8	—	10	2	10	5	5	10	2
Al ₂ O ₃ (mo 1%)	10	12	12	12	10	8	7	15	12	15	5
MgO (mo 1%)	15	5	—	—	8	20	20	6	—	15	17
CaO (mo 1%)	—	5	5	6	8	10	4	6	—	—	—
ZnO (mo 1%)	5	5	15	10	6	—	4	6	10	5	26
Li ₂ O (mo 1%)	—	—	—	1	—	—	—	2	—	—	—
Na ₂ O (mo 1%)	—	3	6	8	—	4	—	2	3	—	—
K ₂ O (mo 1%)	—	—	6	—	—	4	—	—	—	—	5
SiO ₂ (mo 1%)	—	—	—	1	—	—	—	3	—	—	—
Ag ₂ O (wt%)	2	2.5	1.2	2	0.5	1.5	3	1	2.5	5.5	2

【0036】得られた各サンプルA～Kを、繊維用ポリエスチル樹脂に対して20重量%含有させたマスター・バッチ(仮成形体)を作製し、各サンプルA～Kの含有量が1重量%となるように該マスター・バッチと繊維用ポリエスチルとを配合し、常法により紡糸・延伸して約2デニールの抗菌性繊維を作製した。次いでこの繊維を用いて織布を作製して抗菌性テスト用サンプル(実施例1～8、及び比較例1～3(表2参照))とした。

【0037】上記各抗菌性テスト用サンプルについて、耐光変色試験として、織布状態の抗菌性テスト用サンプルをキセノンランプ450W/m²に200時間照射した後の、該抗菌性テスト用サンプルの変色度合を分光度計にて色差(ΔE)を測定した。耐光変色試験においては、変色評価を試験前後の色差(ΔE)を測定し、1以下の場合は○、1を超える場合は×として行った。

【0038】さらに、抗菌性テスト用サンプルを、水素イオン濃度約4の酸性液に130℃で90分浸漬処理し、その後25℃の蒸留水に24時間浸漬させたときの、該抗菌性テスト用サンプルからのA gの溶出量を評価した。該溶出量が300ng/g/day以上のものを○、300ng/g/day未満のものを×として評価を行った。また、水素イオン濃度約13のアルカリ性液に100℃で50分浸漬処理し、その後25℃の蒸留水に24時間浸漬させたときの、該抗菌性テスト用サンプルからのA gの溶出量を評価し、上記酸性液試験と同様、溶出量が300ng/g/day以上のものを○、300ng/g/day未満のものを×として評価を行った。以上の各試験結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
含有ガラスサンプル	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
変色評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
耐酸性液試験	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
耐アルカリ性液試験	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
耐酸性液試験後の抗菌評価	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
耐アルカリ性液試験後の抗菌評価	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×

【0040】本発明に属するサンプルA～H(表1参照)を複合化した実施例1～8は、耐光変色、耐酸性液

試験、耐アルカリ性液試験の全てにおいて優れた結果を示した。なお、Li₂O、Na₂O、K₂Oのいずれを

も含まないサンプルA, E, G (表1参照)を含有する実施例1, 5, 7についても、耐光変色、耐酸性液試験、耐アルカリ性液試験の全てにおいて優れた結果を示した。また、例えば実施例1の耐酸性液試験、耐アルカリ性液試験におけるA gの溶出量は、耐酸性液試験で800ng/g/day、耐アルカリ性液試験で1000ng/g/dayを示し、各実施例1~8におけるA gの溶出量は、耐酸性液試験で300~2000ng/g/day、耐アルカリ性液試験で320~2500ng/g/dayという範囲内の結果であった。

【0041】一方、本発明外の比較例1は、 P_2O_5 の含有量が大きい(70mol%)サンプルI (表1参照)を用いたため、サンプルの溶解性が高くなりすぎて、耐酸性液試験、耐アルカリ性液試験におけるA gの溶出量が、耐酸性試験で200ng/g/dayを示し、耐アルカリ性試験で270ng/g/dayを示した。また、比較例2は、 Ag_2O の含有量が大きい(5.5重量%)サンプルJ (表1参照)を用いたため、変性の高い Ag_2O の影響により、耐光変色試験にて色差(ΔE)が1以上となった。

【0042】比較例3は、 MgO 及び ZnO の含有量が大きい(43mol%)サンプルK (表1参照)を用いたため、耐酸性、耐アルカリ性が低下した。なお、この比較例3の耐酸性液試験、耐アルカリ性液試験におけるA gの溶出量が、耐酸性試験で100ng/g/dayを示し、耐アルカリ性試験で210ng/g/dayを示した。

【0043】さらに、上記各抗菌性テスト用サンプルについて、耐酸性液試験、耐アルカリ性試験後において、繊維製品新機能評価協議会の定める統一試験方法に基づいて抗菌性試験を行った。すなわち、各抗菌性テスト用サンプル (実施例及び比較例)に対して、JIS L 1902-1998に基づき、黄色はどう状球菌を 10^5 個含む/ $1/5$ 普通ブイヨンを滴下し、37°Cで18時間培養して生菌数を計数した。

【0044】一方、抗菌剤としての各サンプルA~Kを含有しない繊維用ポリエチルから構成される繊状のサンプル (標準サンプル)に対して、JIS L 1902-1998に基づき、黄色はどう状球菌を 10^5 個含む/ $1/5$ 普通ブイヨンを滴下し、37°Cで18時間培養して

生菌数を計数した。抗菌性評価は、各サンプルA~Kを含有しない標準サンプルについての生菌数をX、各サンプルA~Kを含有する抗菌性テスト用サンプル (実施例及び比較例)についての生菌数をYとしたときに、X/Yの対数値が2.2以上の場合を○、2.2未満の場合を×として評価した。

【0045】表2に示すように、耐酸性液試験、耐アルカリ性試験後の抗菌性は、比較例1, 3については、X/Yの対数値が2.2未満を示した。これは、比較例1は、 P_2O_5 の含有量が大きい(70mol%)サンプルI (表1参照)を用い、比較例3は、 MgO 及び ZnO の含有量が大きい(43mol%)サンプルK (表1参照)を用いたため、抗菌性の耐酸性、耐アルカリ性が低下したためである。また、実施例1~8については、酸、アルカリに対して、高い抗菌耐久性を示した。

【0046】さらに、各実施例1~8、比較例1~3のサンプルに対して、アルカリ減量処理、及び染色処理を行い、その処理後のサンプルについて上記統一試験方法に基づく抗菌性試験を行った。アルカリ減量処理は、4重量%の苛性ソーダ水溶液 (水素イオン濃度約1.3, 5)を用い、浴比1:50の条件で、98°Cで40分の浸漬処理にて行った。

【0047】染色処理は、まず、染料としてミケンボリエヌテルブルーフBL (三井化学株式会社製)を2重量% /owf含有するものを用い、130°Cで60分の浸漬処理にて行った。その後、染色後の還元洗浄を、炭酸ナトリウムを2g/1、ハイドロサルファイトナトリウムを2g/1、アラミジンDを1g/1含む洗浄液にて、80°Cで20分間行った。

【0048】アルカリ減量又は染色処理後の抗菌性試験において、実施例1~8のサンプルは、X/Yの対数値で2.2以上の値を示した。また、比較例1~3のサンプルが、X/Yの対数値で2.2未満であった。これより、本発明に属する実施例のサンプルは、上記のようなアルカリ減量又は染色処理に対して、抗菌性能について高い耐久性を示すことが分かる。

【0049】なお、本明細書において「主成分」とは、特に断りがない限り、最も重量含有率の高くなる成分を意味するものとして用いた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	チ-マード (参考)
C 08 K	3/22	C 08 K 3/22	4 L 035
	3/32		4 L 047
	3/40	3/40	4 L 048
C 08 L	101/00	C 08 L 101/00	
D 01 F	1/10	D 01 F 1/10	

D 0 3 D	15/00	D 0 3 D	15/00
D 0 6 M	11/42	D 0 4 H	1/42
	11/79	D 0 6 M	11/12
// D 0 4 H	1/42		

F ターム(参考) 4C058 AA03 BB07 DD07 JJ03 JJ04

JJ05

4G062 AA08 AA09 AA15 BB09 CC10
 DA01 DB03 DB04 DC01 DC02
 DC03 DC04 DD05 DD06 DE01
 DE02 DE03 DE04 DE05 DF01
 EA01 EA02 EA03 EA04 EA10
 EB01 EB02 EB03 EB04 EC01
 EC02 EC03 EC04 ED01 ED02
 ED03 ED04 ED05 EE01 EE02
 EE03 EE04 EE05 EF01 EG01
 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01
 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01
 FK01 FL01 GA01 GA10 GB01
 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03
 HH04 HH05 HH07 HH09 HH11
 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01
 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01
 KK03 KK05 KK07 KK10 MM15
 NN40 PP14 PP15
 4H011 AA02 BA01 BB18 BC18 BC19
 DA02 DA10 DH02 DH04 DH06
 4J002 BB121 BC041 BG031 BG051
 BG061 CF001 CL001 DA018
 DE059 DE079 DE089 DE097
 DE109 DE149 DK009 DL006
 FA041 FD186 FD187
 4L031 AA18 AB32 AB34 BA09 BA22
 DA12
 4L035 EE11 JJ09 KK01
 4L047 AA07 AA14 AA17 AA21 AA23
 CB10 CC01 CC06 CC09 CC10
 4L048 AA21 AA56 DA01 DA13 DA16
 DA25

E

B